

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-343430
(P2002-343430A)

(43)公開日 平成14年11月29日(2002.11.29)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

H 0 1 M 10/40
2/02

H 0 1 M 10/40
2/02

A 5 H 0 1 1
K 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-152234(P2001-152234)

(22)出願日 平成13年5月22日(2001.5.22)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71)出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー
東京都品川区東品川4丁目10番27号

(72)発明者 古田土 稔

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

(74)代理人 100078662

弁理士 津国 肇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 高温で貯蔵した際の外装材の変形が抑制され、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が向上された非水電解液二次電池の提供。

【解決手段】 電極群と、非水電解液とを備える二次電池において、

(1)電極群が、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材に収納され、かつ

(2)前記非水電解液の非水溶媒が、 γ -ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(3)ビニレンカーボネート化合物、ビニルエチレンカーボネート化合物及びこれらの合計量が、非水溶媒の総重量に対して、それぞれ0.01~5重量%、0.01~5重量%及び0.02~6重量%であり、かつ

(4) γ -ブチロラクトン及びエチレンカーボネートが、非水溶媒の総体積に対して、それぞれ5.0体積%以上及び1.0体積%以上である、ことを特徴とする非水電解液二次電池。

1

【特許請求の範囲】

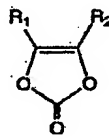
【請求項1】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を少なくとも備える二次電池において、

(1) 前記電極群が、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材に収納され、かつ

(2) 前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式(I)；

【化1】

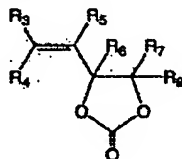
(I)



(式中、R₁、R₂は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である)で示される少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、一般式(I)

【化2】

(II)



(式中、R₃、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R₆、R₇及びR₈は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示される少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(3) 前記非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、前記非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ

(4) 前記非水溶媒中の前記γ-ブチロラクトンが、前記非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、前記エチレンカーボネートが、前記非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である、ことを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備え、樹脂層を含む厚さが0.5

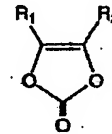
2

mm以下のシート製の外装材に収納される電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を少なくとも備える二次電池用の非水電解液であって、

(1) 前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式(I)；

【化3】

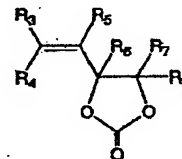
(I)



(式中、R₁、R₂は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である)で示される少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、一般式(I)

【化4】

(II)



(式中、R₃、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R₆、R₇及びR₈は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示される少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(2) 前記非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、前記非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ

(3) 前記非水溶媒中の前記γ-ブチロラクトンが、前記非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、前記エチレンカーボネートが、前記非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である、ことを特徴とする非水電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解液二次電池及びそれに使用する非水電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、携帯電話等の携帯機器向けの非水電解液二次電池として、リチウムイオン二次電池が商品化されている。この電池では、正極としてリチウムコバ

ルト酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料、負極として黒鉛質材料や炭素質材料、非水電解液としてリチウム塩を溶解した有機溶媒、セパレータとして多孔質膜が用いられている。

【0003】ところで、近年、携帯機器の薄型化に伴って電池の厚さを薄くすることが要望されている。このためには、正極、負極、セパレータ及び非水電解液を収納する外装材の厚さを薄くする必要がある。

【0004】外装材の厚さを薄くした場合、電池内部のガス発生や温度上昇等の現象が直接、電池の変形、ガス噴出、発火等の事故につながることから、安全性を確保するために、電池内部のガス発生や温度上昇を極めて少なく抑える必要がある。

【0005】これに対して、特開2000-235868号公報では、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材を具備し、電解液の非水溶媒として、γ-ブチロラクトンを非水溶媒全体の50体積%より多く、95体積%以下含有する非水電解液二次電池が提案されており、特にγ-ブチロラクトンを50体積%より多く、95体積%以下含有し、更にエチレンカーボネート及びビニレンカーボネートを含む非水溶媒を含有する非水電解液二次電池が好ましいとしている。

【0006】しかし、上記の電解液を用いた場合、大電流時の放電特性やサイクル特性には効果があるが、高温保存時のガス発生に起因する電池の膨れの防止については、十分であるとはいえない。

【0007】また、特開2000-40526号公報では、充放電効率の優れた非水電解液として、ビニルエチレンカーボネート誘導体等の環状炭酸エステルを含む非水溶媒と、電解質からなることを特徴とする二次電池用非水電解液が提案されているが、γ-ブチロラクトン系の電解液を用いた場合には、サイクル特性が未だ充分ではなかった。

*【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記問題点を鑑みてなされたものであり、高温で貯蔵した際のガス発生を抑制することにより、外装材の膨れを抑制し、かつ大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することが可能な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出する材料を含む負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを備える電極群；前記電極群に含浸され、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解されるリチウム塩とを含む非水電解液；を少なくとも備える二次電池において、

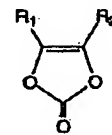
(1) 前記電極群が、樹脂層を含む厚さが0.5mm以下のシート製の外装材に収納され、かつ

(2) 前記非水溶媒は、γ-ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式(I)：

【0010】

【化5】

(I)

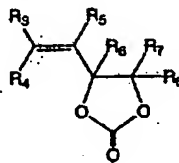


【0011】(式中、R₁、R₂は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である)で示される少なくとも1種のビニレンカーボネート化合物と、

【0012】

【化6】

*
(II)



【0013】(式中、R₃、R₄及びR₅は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R₆、R₇及びR₈は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である)で示される少なくとも1種のビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ

(3) 前記非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、前記非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であ

※り、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、前記非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ

(4) 前記非水溶媒中の前記γ-ブチロラクトンが、前記非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、前記エチレンカーボネートが、前記非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である、ことを特徴とする非水電解液二次電池が提供される。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明による非水電解液二次電池

を、図1、図2を参照して詳細に説明する。

【0015】図1は、非水電解液二次電池を示す斜視図、図2は、図1のII-II線に沿う断面図である。

【0016】図1、図2に示すように、電極群4は、活物質を含む正極1と活物質を含む負極3と、その間に配置されたセパレータ2とが、渦巻状に捲回し、さらに矩形状に扁平化したものである。正極1に接続された外部端子5及び負極3に接続された外部端子6は、それぞれ電極群4の同一側面から外部に延出している。なお、前記電極群は、上記のように正極等を捲回・扁平化したものに限られず、正極、セパレータ及び負極を積層したものでよい。

【0017】外装材である外装フィルム12は、カップ型に成型されており、カップの内面側から外面側に向けてシーラントフィルム9、ガスバリアフィルム10及び剛性を有する有機樹脂フィルム11を積層した構造を有する。外装フィルム12のカップ内には、扁平化し矩形状にした電極群4及び電解液が収納されている。外装フィルム12は、その折り曲げ部13dが、電極群4の外部端子5、6が延出した側面とは反対の側面側に位置し、この折り曲げ部を除くカップ周辺の3つの面には、シーラントフィルム9同士が熱シールされた、水平方向に延出したシール部13a、13b、13cを有する。電極群4の外部端子5、6は、前記折り曲げ部と反対側のシール部13bを通して外部に延出している。

【0018】次に、正極1、セパレータ2、負極3、非水電解液及び外装材である外装フィルム12を詳述する。

【0019】正極1は、集電体の片面又は両面に、活物質及び結着剤を含む正極層を担持した構造を有する。

【0020】前記集電体としては、例えばアルミニウム、ニッケル若しくはステンレス鋼の板又はメッシュ等が挙げられる。

【0021】前記活物質としては、種々の酸化物、例えば二酸化マンガ、リチウムマンガ複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、リチウム鉄複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデン等のカルコゲン化合物等が挙げられる。特に、高電圧を得ることができるため、リチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、リチウムマンガ複合酸化物(LiMn_2O_4 、 LiMnO_2)を用いることが好ましい。

【0022】前記結着剤は、活物質を集電体に保持し、活物質同士をつなぐ機能を有し、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等が挙げられる。

【0023】前記正極層は、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有しているもよい。

【0024】前記正極層の、活物質、結着剤、導電剤の配合割合は、例えば、好ましくは、これらの総重量に対して、活物質80～95重量%、結着剤2～7重量%、導電剤3～18重量%である。

【0025】正極1は、正極層の集電体の片面における厚さが、通常10～150 μm である。集電体は、5～20 μm の厚さを有することが好ましい。また、前記正極層は、前記集電体に対して片面塗工(片面担持)で3～6倍の厚さを有することが好ましい。これにより、正極層の強度を確保するとともに、軽量化を実現することができる。

【0026】セパレータ2は、多孔性セパレータを使用することができる。多孔性セパレータは、材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等を含む微多孔性膜、又はこれら材料の繊維を含む織布、不織布を使用することができる。

【0027】セパレータ2の厚さは、5～30 μm の範囲であることが好ましく、より好ましくは10～25 μm である。セパレータの厚さがこの範囲にあると、正負極間の距離が開きすぎて内部抵抗が高まる恐れもなく、また内部ショートを防ぐのに十分なセパレータの強度も確保することができる。

【0028】セパレータの多孔度は、30～60%の範囲であることが好ましく、より好ましくは35～50%である。セパレータの多孔度がこの範囲にあると、高い電解液保持性が得られるとともに、十分なセパレータ強度も確保することができる。

【0029】セパレータの空気透過率は、30～500 $\text{cm}^3/100\text{cm}^2$ であることが好ましい。セパレータの空気透過率がこの範囲にあると、セパレータにおける高いリチウムイオン移動度が得られるとともに、十分なセパレータ強度も確保することができる。

【0030】セパレータの熱収縮率は、120℃、1時間の熱処理後の収縮率で20%以下であることが好ましい。

【0031】負極3は、集電体の片面若しくは両面に、活物質及び結着剤を含む負極層を担持した構造を有する。

【0032】前記集電体としては、例えば銅板、銅メッシュ等が挙げられる。

【0033】前記活物質は、リチウムイオンを吸蔵・放出するものであれば、特に限定されない。例えば金属リチウム、リチウム合金、又は充放電時にリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出、若しくはインターカレート・デインターカレートするコークス、炭素繊維、黒鉛、メソフェーズピッチ系炭素、熱分解気相炭素物質、樹脂焼

成体等の炭素質材料等が挙げられる。

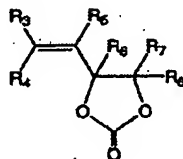
【0034】前記結着剤は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等が挙げられる。

【0035】前記負極層の、活物質、結着剤の配合割合は、例えば、これらの総重量に対して、活物質90～99重量%、結着剤1～10重量%であり、必要により、導電剤を含有していてもよい。

【0036】負極3は、負極層の集電体の片面における厚さが、通常10～150μmである。集電体は、5～20μmの厚さを有することが好ましい。また、前記負極層は、前記集電体に対して片面塗工（片面担持）で3～6倍の厚さを有することが好ましい。これにより、負極層の強度を確保するとともに、軽量化を実現すること*

10

(II)



【0041】（式中、R3、R4及びR5は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R6、R7及びR8は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基である）で示されるビニルエチレンカーボネート化合物とを含有し、かつ、非水溶媒中の前記ビニレンカーボネート化合物が、非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニルエチレンカーボネート化合物が、非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、前記ビニレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物との合計量が、非水溶媒の総重量に対して0.02～6重量%であり、かつ、非水溶媒中、γ-ブチロラクトンが、非水溶媒の総体積に対して50体積%以上であり、エチレンカーボネートが、非水溶媒の総体積に対して10体積%以上である。なお、本発明において使用する非水溶媒は、少なくとも上記4種以上の溶媒を各所定量の割合で含有して、合計100体積%又は100重量%となるものであるが、上記4種以上の溶媒に後述する低粘度溶媒等を残部非水溶媒として、20体積%以下の量で含有することができ

30

40

る。

【0042】前記非水溶媒は、上記の組成を有することにより、高温で貯蔵した際のガス発生が抑制され、外装材の膨れが防止されるとともに、大電流放電特性及び充放電サイクル特性を向上することができる。

【0043】一般式（I）で示されるビニレンカーボネート化合物において、R1、R2は、それぞれ独立して、※50

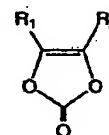
*ができる。

【0037】前記非水電解液は、γ-ブチロラクトンと、エチレンカーボネートと、一般式（I）：

【0038】

【化7】

(I)



【0039】（式中、R1、R2は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である）で示されるビニレンカーボネート化合物と、一般式（II）：

【0040】

【化8】

※水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R1、R2が炭素数1～4のアルキル基の場合、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられるが、特に、メチル基、エチル基が好ましい。

【0044】そして、このような一般式（I）で示されるビニレンカーボネート化合物としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等が挙げられるが、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。これらのビニレンカーボネート化合物は、1種類でも、又は2種以上混合して使用してもよい。

【0045】前記ビニレンカーボネート化合物は、非水溶媒の総重量に対して0.01～5重量%であり、特に0.1～3重量%が好ましい。

【0046】一般式（II）で示されるビニルエチレンカーボネート化合物において、R3、R4及びR5は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、R6、R7及びR8は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基であり、R3、R4、R5、R6、R7、R8が、炭素数1～4のアルキル基のである場合、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられ

るが、特に、メチル基、エチル基が好ましい。また、 R_6 、 R_7 及び R_8 が、炭素数2〜7のアルケニル基である場合、ビニル基、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、プロペニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基、3-メチルプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。

【0047】そして、このような一般式(II)で示されるビニルエチレンカーボネート化合物としては、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられるが、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。これらのビニルエチレンカーボネート化合物は、1種類でも、又は2種以上混合して使用してもよい。

【0048】前記ビニルエチレンカーボネート化合物は、非水溶媒の総重量に対して0.01〜5重量%であり、特に0.1〜3重量%が好ましい。

【0049】さらに、前記ビニルエチレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物の合計量は、非水溶媒の総重量に対して0.02〜6重量%であり、特に0.2〜5重量%が好ましい。前記ビニルエチレンカーボネート化合物と前記ビニルエチレンカーボネート化合物の合計量がこの範囲にあると、初期の充電時から、ビニルエチレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物由来の複合被膜が、負極表面上に形成されと考えられ、この複合被膜が、高温においても比較的安定であると推定され、その結果、高温で貯蔵した際のガス発生が抑制されるとともに、充放電サイクル特性及び大電流放電特性を向上することができると考えられる。

【0050】前記非水溶媒において、 γ -ブチロラクトンの組成比率は、混合非水溶媒全体の体積に対して50体積%以上である。 γ -ブチロラクトンの組成比率が、50%未満であると、高温時にガスが発生し易くなる。 γ -ブチロラクトンのより好ましい範囲は、60〜85体積%であり、更に好ましい範囲は65〜85体積%である。

【0051】前記非水溶媒において、エチレンカーボネートの組成比率は、混合非水溶媒全体の体積に対して10体積%以上である。エチレンカーボネートの組成比率が、10体積%以上であると、負極の充放電効率を高め、充放電サイクル特性と大電流放電特性を大幅に向上することができる。

【0052】また、電解液には、プロピレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジエチルカ

ーボネート、メチルエチルカーボネート及び芳香族化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種からなる溶媒を混合すると、充放電サイクル特性を高める点で望ましい。

【0053】さらに、電解液に混合するその他の溶媒として、溶媒粘度を低下させる観点から、低粘度溶媒を非水溶媒の総体積に対して、20体積%以下の量で含めることができる。低粘度溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、ジメトキシエタン等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン等の環状エーテル等が挙げられる。

【0054】前記非水電解液に含まれる電解質は、例えば過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、六フッ化リン酸リチウム($LiPF_6$)、四フッ化ホウ酸リチウム($LiBF_4$)、六フッ化ヒ素リチウム($LiAsF_6$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム($LiCF_3SO_3$)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム($[LiN(CF_3SO_2)_2]$)等のリチウム塩(電解質)が挙げられる。中でも $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ を用いるのが好ましい。

【0055】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5〜2.0モル/lとすることが望ましい。

【0056】前記非水電解液には、セパレータとの塗れ性を良くするために、トリオクチルフォスフェート等の界面活性剤を、非水溶媒総重量に対して0.1〜1重量%の範囲で添加してもよい。

【0057】前記非水電解液の量は、特に限定されないが、電池単位容量100mAh当たり0.2〜0.6gにすることが好ましい。非水電解液量がこの範囲にあると、正極と負極のイオン伝導度を十分に保つことができ、また電解液量が多量になり、フィルム製の外装材による封止が困難になる恐れもない。非水電解液量のより好ましい範囲は、電池単位容量100mAh当たり0.25〜0.55gである。

【0058】外装材である外装フィルム12は、前記電極群4及び前記非水電解液を収納する。外装フィルム12の厚さは、0.5mm以下であり、好ましくは0.05mm〜0.3mmであり、より好ましくは0.05mm〜0.25mmであり、0.05mm〜0.15mmが特に好ましい。外装フィルムの厚さがこの範囲にあると、電池の重量当たりの容量が低下することもなく、また、外装材の可撓性(flexibility)に由来する、電極群又は非水電解液から発生するガスによる変形や破損を受けにくくなる。

【0059】外装フィルム12の材料は、シート製であり、外装フィルム12は、シーラントフィルム9とガスバリアフィルム10と剛性を有する有機樹脂フィルム11とを備える。

【0060】シーラントフィルム9は、例えばポリエチ

10

20

30

40

50

レン(PE)フィルム、ポリプロピレン(PP)フィルム、ポリプロピレン-ポリエチレン共重合体フィルム、アイオノマーフィルム、エチレンビニルアセテート(EVA)フィルム等を用いることができる。特に、封止部を強固にするため、ポリプロピレンフィルムが好ましい。

【0061】外装フィルム12のガスバリアフィルム10は、外部からの物質の浸入を防止するものであり、アルミニウム、ステンレス鋼、鉄、銅、ニッケル等が挙げられる。中でも、軽量で水分の遮断機能が高いアルミニウム箔が好ましい。このアルミニウム箔は、例えば20~100 μ mの厚さを有することが好ましい。

【0062】外装フィルム12に剛性を付与する有機樹脂フィルム11は、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ナイロンフィルム等を用いることができる。

【0063】次に、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法の一例について説明する。ただし、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、以下の形態に限定されるものではない。

【0064】まず、正極と負極との間にセパレータを配置して、これらを渦巻状に捲回して、ほぼ円筒状物とした後、例えば、室温で圧力10~30kg/cm²の条件の下で、加圧成形し、正極、セパレータ、負極及びセパレータが渦巻状に捲回され、かつ扁平状をなす電極群を作製する。なお、この捲回時に正負極に外部端子を例えば溶接により接続する。

【0065】次いで、シーラントフィルム、ガスバリアフィルム及び剛性を有する有機樹脂フィルムをこの順で積層した外装フィルム素材を、内面側にシーラントフィルムが位置するように、カップ型に成型した外装フィルムを用意する。この外装フィルムのカップ内に、前記電極群を、その正負極の外部端子が外装フィルムの折り曲げ部の反対側に延出するように収納する。続いて、この外装フィルムを、前記電極群に被さるように折り曲げ、カップ周辺の面(シーラントフィルム)を重ねる。引き続き、前記外装フィルムの重ね合わされた面のうち、所定の未シール部を残して、熱シールによりシール部を形成する。

【0066】次いで、非水電解液を前記外装フィルムの未シール部を通して注液し、未シール部を熱シールにより封止し、前述した図1及び図2に示すような構造を有する非水電解液二次電池を製造する。

【0067】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに具体的に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

<外装フィルムの作製>ポリプロピレンフィルム(シーラントフィルム)、厚さ40 μ mのアルミニウム箔(ガ

スバリアフィルム)及びナイロンフィルム(剛性を有する有機樹脂フィルム)をこの順に積層した外装フィルム素材を、内面側にポリプロピレンフィルム(シーラントフィルム)がくるように、矩形状カップに成型した後、所定の寸法に裁断することにより外装フィルム(合計厚さ:100 μ m)を作製した。

【0068】<正極の作製>活物質としてのLiCoO₂粉末89重量部と、導電フィラーとしてのグラファイト粉末8重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂3重量部とを、N-メチルピロリドン25重量部に混合して、ペーストを調製した。次に、このペーストを、アルミニウム箔(厚さ:15 μ m)の両面に塗布し、乾燥し、さらにプレス加工、スリット加工を施してリール状の正極を作製した。

【0069】<負極の作製>鱗片状グラファイトカーボン100重量部を、カルボキシメチルセルロースとスチレン-ブタジエンの架橋ゴムラテックス粒子との合計が2重量部を含む水溶液に混合して、ペーストを調製した。このペーストを銅箔(厚さ:15 μ m)両面(部分的に片面になる箇所を含む)に塗布し、乾燥し、さらにプレス加工、スリット加工を施してリール状の負極を作製した。

【0070】<非水電解液の調製>エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンを1:2の体積比で混合した混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1.2モル/l、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して0.5重量%、及び4-ビニルエチレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して0.5重量%加え、溶解して非水電解液を調製した。

【0071】<電極群の作製>前記正負極の間及び正極側にポリエチレン製微多孔膜(多孔度:50%)を配置し、前記正負極に外部リード端子を超音波溶接し、その後捲回機により渦巻状に捲回して100個の円筒状物を作製した。次に、これら円筒状物を、室温で圧力1~3MPaの条件下で、加圧成形し扁平状の電極群を作製した。

【0072】<非水電解液二次電池の組立>前記外装フィルムのカップ内に、前記扁平状電極群を、その正負極の外部端子が、外装フィルムの折り曲げ部とは反対側の縁部から、外部に延出するように収納した。次に、この外装フィルムを、前記電極群に被さるように折り曲げ、カップ周辺の面(シーラントフィルム)を重ね、外装フィルムの重ね合わされた面のうち、所定の未シール部を残して、熱シールしてシール部を形成した。その後、85℃の真空オーブンに設置して水分除去のために12時間の乾燥を行った。

【0073】前記非水電解液を、前記外装フィルムの未シール部を通して注液し、未シール部を熱シールすることにより、前述した図1及び図2に示すように扁平状電極群4及び電解液を、ポリプロピレンフィルム9とアル

ミニウム箔10とナイロンフィルム11とをこの順序で積層した外装フィルム12のカップ内に収納して、密閉した構造を有する非水電解液二次電池を20個、製造した。

【0074】(実施例2)非水電解液としてエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンを1:3の体積比で混合した混合溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1.2モル/l、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して0.25重量%、及びビニルエチレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して1.0重量%加え、溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

【0075】(比較例1)非水電解液として、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンを1:2の体積比で混合した混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1.2モル/l、ビニレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して1.2重量%加え、溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

*20

	非水溶媒の組成	①85℃貯蔵後膨れ	②[(3CmAでの放電量)/(0.5CmAでの放電量)]×100	③500サイクル後維持率
実施例1	EC/BL(体積比1:2) ビニレンカーボネート0.5重量% ビニルエチレンカーボネート0.5重量%	1.5%	93.2%	89.3%
実施例2	EC/BL(体積比1:3) ビニレンカーボネート0.25重量% ビニルエチレンカーボネート1.0重量%	1.0%	90.5%	87.5%
比較例1	EC/BL(体積比1:2) ビニレンカーボネート1.2重量%	8.8%	93.5%	88.5%
比較例2	EC/BL(体積比1:2) ビニルエチレンカーボネート1.0重量%	1.3%	78.0%	72.4%
比較例3	EC/BL(体積比1:2)	2.2%	77.3%	63.6%

EC:エチレンカーボネート

BL:γ-ブチロラクトン

【0080】なお、電池特性の評価は、次の方法で行った。

【0081】高温で貯蔵した際の外装材の変形は、85℃貯蔵後膨れで評価を行った。85℃貯蔵後膨れは、満充電状態の電池を、85℃で24時間貯蔵した後の電池の膨れ(膨れ量を貯蔵前の電池厚みで割り%表示したもの)であり、この値が小さいほど、高温での変形が小さい。

【0082】大電流放電特性は、[(3CmAでの放電量)/(0.5CmAでの放電量)]×100(%)で評価を行った。この値が大きいほど、大電流放電特性に優れる。ここで、1CmAとは満充電の電池を1時間で放電し得る電流を意味する。

【0083】充放電サイクル特性は、500サイクル後維持率で評価を行った。500サイクル後維持率は、1CmAで充放電サイクルを行ったときの500サイクル後の初回の容量に対する維持率(%)であり、この値が大きいほど、充放電サイクル特性に優れる。

※50

*【0076】(比較例2)非水電解液として、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンを1:2の体積比で混合した混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1.2モル/l、ビニルエチレンカーボネートを非水溶媒の総重量に対して1.0重量%加え、溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

【0077】(比較例3)非水電解液として、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンを1:2の体積比で混合した混合溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)を1.2モル/l溶解して調製したものを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、20個の非水電解液二次電池を製造した。

【0078】実施例1、2及び比較例1~3の非水電解液二次電池について、高温貯蔵試験での膨れ、大電流放電率、充放電サイクル特性を評価した。それぞれについて平均した結果を表1に示す。

【0079】

【表1】

※【0084】表1から明らかなように実施例1及び2と比較すると、非水溶媒にビニルエチレンカーボネートを含有しない比較例1では高温貯蔵試験での膨れが大きい。一方非水溶媒に、ビニレンカーボネートを含有しない比較例2、及び非水溶媒に、ビニレンカーボネートとビニルエチレンカーボネートの両方を含有しない比較例3では、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が悪いことがわかる。

40

【0085】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、高温で貯蔵した際の外装材の変形が抑制され、大電流放電特性及び充放電サイクル特性が向上された非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す斜視図である。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図である。

【符号の説明】

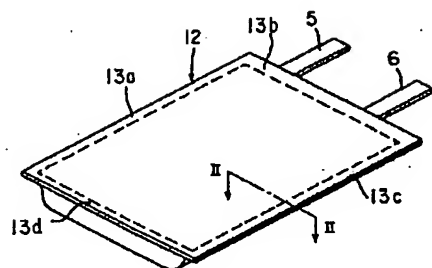
15

16

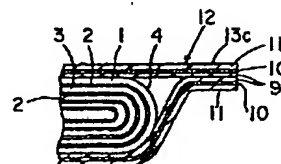
- 1 正極
- 2 セパレータ
- 3 負極
- 4 電極群
- 5, 6 外部端子
- 9 シーラントフィルム

- 10 ガスバリアフィルム
- 11 有機樹脂フィルム
- 12 外装フィルム
- 13a、13b、13c シール部
- 13d 折り曲げ部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 仁
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内
- (72)発明者 山本 高弘
東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式
会社エイ・ティーバッテリー内
- (72)発明者 矢嶋 亨
東京都品川区南品川3丁目4番10号 株式
会社エイ・ティーバッテリー内

Fターム(参考) 5H011 AA01 AA03 AA13 BB04 CC02
CC10 DD01 DD06 DD07 DD13
KK01 KK02
5H029 AJ02 AJ04 AJ05 AJ07 AJ12
AK02 AK03 AK05 AL06 AL07
AL12 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ04 BJ14 CJ05 CJ08 DJ02
DJ08 DJ09 EJ01 EJ11 EJ12
HJ01 HJ02 HJ04 HJ07